

553,072

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年11月25日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101672 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 23/02, 53/02, 31/04, C08K 3/00, E04F 15/16, 19/04, D06N 7/02

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 敏明 (IN-ADA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒284-0001 千葉県 四街道市 大日 5 4 5-8 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006144

(22) 国際出願日: 2003年5月16日 (16.05.2003)

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東紡績株式会社 (NITTO BOSEKI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒960-8161 福島県 福島市 郷野目字東 1 番地 Fukushima (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN-BASE INTERIOR FINISH MATERIAL

(54) 発明の名称: 樹脂系内装材

(57) Abstract: A resin-base interior finish material comprising 10 to 45 parts by mass of an ethylene-vinyl acetate copolymer, 10 to 90 parts by mass of a polyolefin resin, 10 to 90 parts by mass of a block copolymer of styrene and an aliphatic unsaturated hydrocarbon or a product of hydrogenation thereof (styrene-(poly)olefin block copolymer), and 100 to 700 parts by mass of an inorganic filler. This interior finish material is free from halogen and plasticizers such as phthalates, can substitute for PVC resin-base interior finish materials, and exhibits excellent tight adhesion to usual adhesives and waxes for interior finish materials, and workability, application properties, and durability extremely superior to those of other non-halogen resin-base interior finish materials. When the ethylene-vinyl acetate copolymer has an MFR larger than those of the other resins by at least 20g/10min and the styrene-(poly)olefin block copolymer has a glass transition temperature (T_g or temperature of tan δ peak) near ordinary temperature, the material is particularly excellent in the capability of following the contour of a substrate, mar resistance, and wear resistance.

(57) 要約: エチレン-酢酸ビニル共重合体10~45質量部、ポリオレフィン系樹脂10~90質量部、スチレンと脂肪族不飽和炭化水素化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物(スチレン-(ポリ)オレフィンブロック共重合体)10~90質量部及び無機充填材100~700質量部の割合で含有する樹脂系内装材により、ハロゲン、フタル酸エステル等の可塑剤を含有せず、PVC樹脂系内装材の代替が可能で、従来の内装材用接着剤、ワックスに対して優れた密着性を有していることに加え、加工性、施工性、耐久性が他のノンハロゲン樹脂系内装材に比べて格段に優れる樹脂系内装材を得ることが出来る。特に、該エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレートが、他の樹脂のMFRよりも20g/10min以上大きく、該スチレン-(ポリ)オレフィンブロック共重合体のガラス転移温度(T_g又はtan δ の吸収)が常温付近であることにより下地への追従性、耐キス性、耐磨耗性が良好となる。

WO 2004/101672 A1

明 細 書

樹脂系内装材

技術分野

本発明は樹脂系内装材に関し、詳しくはハロゲン、フタル酸エステルなどの可塑剤を含有せず、従来のPVC樹脂（塩化ビニル樹脂）系内装材に代替可能である充分な性能を有している樹脂系内装材であり、さらに詳しくは従来のPVC樹脂系内装材に代替可能なノンハロゲン系樹脂による内装材よりも加工性、耐久性、施工時の収まり性が特段に向上している樹脂系内装材（例えば床材、巾木）に関する。

背景技術

PVC樹脂は成型が容易で意匠性にも優れ、床材とした場合には施工性、耐摩耗性等に優れることから広く使用されるに至った。

しかし、環境問題が叫ばれるなか、燃焼時に塩化水素ガスやダイオキシンなどの有毒ガスが発生することや、室内環境汚染物質、あるいは環境ホルモンとの疑いのあるフタル酸エステル系の可塑剤が人体に与える影響などが憂慮されるようになり、ハロゲン、可塑剤を含まないポリオレフィン系の床材が提案されており、例えば特開平11-48416号公報には、ポリオレフィンとエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)と、変性オレフィン系樹脂又はオレフィン-アクリル系共重合体を含有する長尺床材が記載されている。

しかしながら、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂には極性が無く、また、汎用のEVA、EEA(エチレン-エチルアクリレート共重合体)等の極性基を有する樹脂を使用しても、従来の床材用接着剤では十分な接着力が得られず、同様の理由から、従来の床材用ワックスにおいても十分な密着性が得られていない。また、樹脂の結晶性が高いために施工性の悪い床材となる。

かかる課題を解決するものとして、WO00/23518号公報には、酢酸ビニル含

有率が50%以上でメルトフローレート（以下、MFRと記す）が大きいエチレン-酢酸ビニル共重合体と、MFRが小さいポリオレフィン系樹脂を特定割合で配合されたものを基本樹脂とする内装材が記載されている。これは、該エチレン-酢酸ビニル共重合体が酢酸ビニル含有率50%以上という非常に高い極性基を有していること、さらに該エチレン-酢酸ビニル共重合体のMFRが他の樹脂成分のMFRよりも20g/10min以上大きいことにより、混合した後の状態において完全相溶するのではなく微粒子となって系全体に分散するために極性基濃度が高い状態で系全体に点在するために、従来のポリオレフィン系内装材と比較すると、各種接着剤やワックスとの密着性が格段に優れ、かつ該エチレン-酢酸ビニル共重合体が非晶性のために柔軟性を与えるのに大きな効果が得られると記載されている。

また、特開2002-284936号公報及び特開2002-294996号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸系共重合体等のエチレン系共重合体及びポリオレフィン樹脂を含有する床タイル用樹脂組成物に、エチレン-スチレンランダム共重合体を配合させることにより、耐傷付き性、形状変化性（タイル伸びの突き上げに対する応力緩和性）、下地接着性及び施工性（下地追従性）に優れた床タイルが記載されている。

しかしながら、上記いずれの樹脂系内装材に使用されるエチレン-スチレンランダムランダム共重合体自体は感温性が高いため加工性が悪く、その欠点を他の樹脂を添加することにより補わなくてはならず、その結果エチレン-スチレンランダム共重合体の有する特性を最終製品にいかしきれず、さらに加工性、耐久性、収まり性に優れた樹脂系内装材が要望されているのが現状であった。

従って、本発明の目的は、オレフィン系樹脂を含有する非塩化ビニル系樹脂を用いて、加工性、耐久性、施工時の収まり性が格段に向上した樹脂系内装材を提供することにある。

発明の開示

本発明の上記課題は、エチレン-酢酸ビニル共重合体10～45質量部、ポリオレフ

イン系樹脂 10～90質量部、スチレンと脂肪族不飽和炭化水素化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物（以下スチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体とする）10～90質量部及び無機充填材100～700質量部の割合で含有する樹脂系内装材により達成されることが見出された。

上記のように、エチレンー酢酸ビニル共重合体とポリオレフィン系樹脂を特定割合で含有する樹脂系内装材に、スチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体を加えることで、加工性、耐久性、施工時の収まり性が格段に向上する。

本発明のスチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体は、ポリスチレンブロックと（ポリ）オレフィンブロックからなり、ポリスチレンブロックはスチレン同士の凝集力が強いために全体の強度を担い、（ポリ）オレフィンブロックは柔軟性を担っている。また、分子鎖末端にあるスチレンブロック同士が引き合うことにより、ゴムの架橋点のような効果を発現し、熱可塑性樹脂でありながらゴム弾性を得ることが可能となる。また、熔融張力等の加工時における物性も安定しており、加工性に優れている。そのため、最終製品として、傷付きにくさ、耐磨耗性、割れにくさ等の耐久性に優れ、柔軟で収まり性に優れ、さらに加工性に優れた樹脂系内装材を得られる。

更に、本発明のスチレンー（ポリ）オレフィン共重合体は、常温領域、好ましくは -20°C ～ $+50^{\circ}\text{C}$ においてガラス転移温度（ T_g 又は $\tan\delta$ の吸収）を持つことが好ましい。常温領域にガラス転移温度を有することにより、内装材の使用温度範囲において応力の緩和性が向上し、例えば下地等に接着施工する場合において下地への追従性が良好となる。また、同じ理由により外部からの応力を緩和するために耐キズ付性、耐磨耗性が優れており、内装材としての耐久性が向上する。

上記エチレンー酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有率（以下極性基含有率とも言う）は50%以上が好ましく、より好ましくは60～80%である。極性基含有率が50%以上において、接着剤、ワックスとの密着性が改善される。また、該エチレンー酢酸ビニル共重合体のMFRは、他の全ての樹脂成分のMFRよりも $20\text{ g}/10\text{ min}$ 以上、更には $30\text{ g}/10\text{ min}$ 以上大きいことが好ましい。このMFRの差が $20\text{ g}/10\text{ min}$ 以上大きいことにより、該極性基含有率の高いエチレンー酢酸ビニル共重合体が

微粒子分散となる構造をとり易くなり、良好な接着性が得られる。

極性基含有率の高いエチレン-酢酸ビニル共重合体のMFRは、他の樹脂のMFRと20g/10min以上大きければ有効であるが、好ましくは、該エチレン-酢酸ビニル共重合体のMFRは40~100g/10min、特に40~80g/10minの範囲が好ましく、他の樹脂のMFRは1~10g/10minの範囲が好ましい。

なお、本発明におけるMFRは、JIS K 6900（プラスチック用語）に示されるメルトフローインデックスと同意語であり、JIS K 7210に従い測定することが出来る。

本発明のポリオレフィン系樹脂は、オレフィン（分子内に二重結合を一つ有する脂肪族不飽和炭化水素化合物）の重合体を意味する。特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。なお、このポリオレフィン樹脂には、エチレン-酢酸ビニル共重合体とスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は含まれない。

本発明のスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は、スチレンと脂肪族不飽和炭化水素化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物を意味する。水素添加することにより、耐熱性、耐候性が向上し、他のポリオレフィン系樹脂との相溶性も良好となる。ここで、脂肪族不飽和炭化水素化合物とは、少なくとも一つの二重結合を有する脂肪族炭化水素化合物であり、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の分子内に一つの二重結合を有する脂肪族炭化水素化合物（オレフィン）、ブタジエン、イソプレン等の分子内に二つ以上の二重結合を有する脂肪族炭化水素化合物（ポリエン又はポリオレフィン）が挙げられる。特に、炭素数が3以上の脂肪族不飽和炭化水素化合物が好ましい。

本発明のスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は市販されており、例えば、ハイブラー5127（（株）クラレ製）、ハイブラー7125（（株）クラレ製）などを挙げることができる。

該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体のガラス転移温度は常温付近であ

ることが望ましく、その温度は特に限定的ではなく、低温時でも柔軟な内装材とはなるが、好ましくは $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が -20°C 以上において、応力緩和性が良好で、目的とする耐久性、特に施工時の収まり性が良好に発揮される。また、ガラス転移温度が 50°C 以下において、内装材としての実使用温度において樹脂がガラス状態となって硬くなったり、脆くなったりすることがなく、施工時の良好な収まり性が維持され、好ましい。なお、該スチレンー（ポリ）オレフィンプロック共重合体は、ガラス転移温度が常温付近のものを使用することで上記の性能を得ることができ、好ましいが、用途に応じてガラス転移温度が常温付近の該スチレンー（ポリ）オレフィンプロック共重合体に、ガラス転移温度が常温付近から外れるスチレンー（ポリ）オレフィンプロック共重合体を加えて、内装材の硬さなどを調整することも出来る。

本発明の無機充填材は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、クレー、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス繊維、鉱物繊維等の従来内装材に使用されていたものは何でも使用でき、特に限定されるものではない。

無機充填材の配合量は $100 \sim 700$ 質量部であり、内装材の用途や種類によって、この範囲内で適宜配合量を設定することが出来る。この範囲において、上記本発明の特徴を阻害することなく、無機充填材を配合することによる利点（剛性、加工性、コスト等）を十分に得ることが出来る。

本発明の樹脂系内装材には、顔料、架橋剤、酸化防止剤、滑剤、加工助剤、光安定剤等の樹脂系内装材の添加剤として公知の各種添加剤を必要に応じて配合することが出来る。

本発明の樹脂系内装材は、床材、巾木、腰壁シート、壁紙等の内装材として、幅広く用いることができ、特に、磨耗性、キズ付性等の耐久性、下地への追従性が優れ、多量のフィラーの添加により安価な製品の製造が可能な点から、床材、巾木として有用である。

発明を実施するための最良の形態

- (1) 酸ビニル濃度 50% 以上で、MFRが $40 \sim 100 \text{ g}/10 \text{ min}$ のエ

チレンー酢酸ビニル共重合体 10～45 質量部、MFR が 1～20 g/10 min のポリオレフィン系樹脂 20～70 質量部、ガラス転移温度が常温付近で MFR が 1～20 g/10 min のスチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体 20～70 質量部及び無機充填材 400～700 質量部の割合で配合し、単層成型したことを特徴とする床材。

- (2) 酢酸ビニル濃度 50% 以上で MFR が 40～100 g/10 min のエチレンー酢酸ビニル共重合体 10～45 質量部、MFR が 1～20 g/10 min のポリオレフィン系樹脂 20～70 質量部、ガラス転移温度が常温付近で MFR が 1～20 g/10 min のスチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体 20～70 質量部及び無機充填材 150～400 質量部の割合で配合したことを特徴とする中木。

まず、本発明の樹脂系内装材を床材として適用する場合について詳述する。

上記(1)のように、酢酸ビニル濃度 50% 以上で MFR が 40～100 g/10 min のエチレンー酢酸ビニル共重合体 10～45 質量部、MFR が 1～20 g/10 min のポリオレフィン系樹脂 20～70 質量部、好ましくは 30～60 質量部、ガラス転移温度が常温付近で MFR が 1～20 g/10 min のスチレンー（ポリ）オレフィンブロック共重合体 20～70 質量部、好ましくは 30～60 質量部を基本樹脂する床材は、後述する実験データからも明らかなように、上記以外の配合のノンハロゲン系床材と比較して、従来の床材用接着剤、床材用ワックスと密着性が優れているばかりではなく、加工性、耐久性、施工時の収まり性が格段に優れている。

酢酸ビニル含有率が 50% 以上で MFR が 40～100 g/10 min のエチレンー酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有率は 50% 以上において、十分な極性基濃度が維持され、接着剤、ワックスとの密着性の改善効果が得られる。また、MFR が 40 g/10 min 以上において、他の樹脂との MFR の差が十分に得られ、微粒子構造をとり易くなり、100 g/10 min 以下において、配合した基本樹脂の強度が十分に保たれ、耐磨耗性等の床材としての性能を良好に維持することができる。

酢酸ビニル含有率が 50% 以上で MFR が 40～100 g/10 min のエチレンー

酢酸ビニル共重合体の配合量が10質量部以上において、系全体に分散する高濃度極性基が十分保たれ、また、45質量部以下において、基本樹脂の強度が十分得られ、耐磨耗性等の床材としての性能を良好に維持することができる。

他の樹脂のMFRが20g/10min以下において、該エチレン-酢酸ビニル共重合体とのMFRとの差が十分に維持することができ、微粒子分散構造が取りやすくなるため、MFRが20g/10min以下、望ましくは10g/10min以下のものを使用することが好ましい。

床材においては、上記ポリオレフィン系樹脂として、ポリエチレンを用いることが特に好ましい。ポリエチレンは特に限定されるものではないが、カレンダー等の成型性を考慮すると低密度ポリエチレンが好ましく、直鎖状低密度ポリエチレンを使用すると加工性が良好となりより好ましい。

床材における上記スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体として、ガラス転移温度が-10～40℃のものをを用いることが特に好ましい。ガラス転移温度が-10～40℃のスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体を使用することにより、床材としての応力緩和性が良好となり、床下地への追従性、点荷重による応力の回復性、耐磨耗性、耐キズ付性が良好となり好ましい。

また、該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は結晶性樹脂のような明確な融点無く、温度による粘度変化が一定であるために、成型加工の温度範囲が広く持てる。さらに、該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は高温領域において適度な流れ性と溶融張力を有するために、例えばカレンダー成型加工により製造する場合に良好なロールバンク状態が得られ、加工性が格段に向上する。

床材における無機充填材の配合量は、好ましくは400～700質量部、さらに好ましくは450～650質量部である。無機充填材が400質量部以上において、適切な樹脂分を提供することができ、単層構造の床材として良好な剛性が得られ、残留凹みを抑制できる等の物性面での不具合を回避できる。またコスト面でもPVC床材と比しても格別高価なものとならずにすむ。また、無機充填材が400質量部以上であると、それ以下のものと比較して、床材表面における無機充填材の占める面積が多くなり、接着

剤、ワックスの密着性も向上し、更に難燃性も向上する。700質量部以下において、良好な加工性が得られ、好ましい。

ここでの無機充填材とは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、クレー、ガラス繊維、鉱物繊維などの従来床材用充填材として公知の様々な充填材を使用できるが、特に500 μ m以下の平均粒子形を持つ炭酸カルシウムの粉末が好適である。さらに炭酸カルシウム粉末に水酸化アルミニウム粉末、或いは水酸化マグネシウム粉末を配合すると、高度な難燃性を有する床材が得られる。

本発明の床材は単層成型できることが大きな特徴である。すなわち、表面に求められるワックス適性、耐磨耗性、耐キズ付性、及び裏面に求められる接着性に優れているため、複層化することなく単層成型で十分な構成材の特徴を有している。しかも、特段に加工性が向上しているために、生産性に非常に優れ、ことさら低コストでの生産が可能となっている。また、表面から裏面にかけて一体成型されているため、複層品のように表面層が磨耗して中間層や裏面層が表面に露出して床材としての意匠性に支障をきたすような、摩滅による色柄の消滅が無く、非常にロングライフな床材となり得る。

さらに、メタクリル酸メチル（以下MMAと称する）とアクリル酸エステルとの共重合体を10～50質量部配合することにより、床材としての耐キズ付性が、さらに格段に向上する。MMAのみのポリマー、即ちメタクリル酸メチルは硬い樹脂であり、ポリメタクリル酸メチルを使用すると、硬く脆い施工性の悪い床材となる。しかしながら、MMAとアクリル酸エステルを共重合した樹脂を使用することにより、ある程度の柔軟性が得られ、施工性の良い床材となる。また、混練等の加工性も向上する。MMAにアクリル酸エステルを共重合することにより、ポリメタクリル酸メチルよりも融点が低下することが起因するものと考えられる。

さらに、MMAとアクリル酸エステルとの共重合体も、分子構造上極性基を有しているために、本発明の床材に配合しても、接着剤、ワックスの密着性は維持、或いは向上する。

アクリル酸エステルの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。MMAとアクリル酸エステルの共重合体の配合量が10質量

部以下の場合には上記の効果が発現されず、50質量部以上配合した場合には、製品として脆さが顕著になり施工性が悪化しやすいことから、10～50質量部の配合が最適であり、より好ましくは20～40質量部である。

さらに本発明の床材は、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸の三元共重合体を10～30質量部配合することにより、特に床材としての耐磨耗性がさらに格段に向上する。また、製造時における溶融状態のシートにコシが得られ、加工性も向上する。この理由として①エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体がその他の樹脂成分と相溶性が良いこと。②エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体中の特に無水マレイン酸が無機充填材と非常に良く密着するため、樹脂分と無機充填材が強固に接着される事などが考えられる。

エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体の配合量が10質量部以下の場合には上記の効果が発現されず、30質量部以上配合した場合においては、上記の範囲内以上の耐磨耗性向上は見られない事から、10～30質量部の配合が最適であり、より好ましくは15～25質量部である。

更に、本発明の床材は、石油樹脂、ロジン等のタッキファイヤーを10～30質量部、より好ましくは15～25質量部配合することにより、更に接着剤、ワックスとの密着性が向上する。

ここで、先に述べた理由により接着剤、ワックスとの密着性が十分に高められた本発明の床材にタッキファイヤーを上記の配合量で配合した場合にのみ、床材として更に性能が高まるものであって、従来の床材にタッキファイヤーのみを配合しただけでは、十分な接着剤、ワックスとの密着性は得ることができない。

本発明の床材には、顔料、架橋剤、酸化防止剤、滑剤、加工助剤、光安定剤等の樹脂系床材の添加剤として公知の各種添加剤を必要に応じて配合することが出来る。

本発明の床材は、同一組成による単層構造となっており、特にタイル状に成型されたものが好ましい。例えば1辺が30～60cm程度の正方形のタイル床材とて適用することができる。単色をカレンダー成型したものであっても、これに模様材を加えて緋模様をつけたものでも、また多色の粉碎されたチップをカレンダーやプレスにて積層成型

されたものであっても構わない。

単層構造の床材の厚みは特に限定されるものではないが、2～4mm程度のものが好適である。

以上のような単層構造の床材は、以下に記載する例によって製造することが出来る。

まず、酢酸ビニル含有率が50%以上でMFRが40～100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体を10～45質量部、MFRが1～10g/10minのポリエチレンが20～60質量部、ガラス転移温度が常温付近でMFRが1～10g/10minのスチレン-ポリオレフィン共重合体が20～60質量部、無機充填材を400～700質量部と、必要に応じてMMAとアクリル酸エステルの共重合体を10～50質量部、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体を10～30質量部、石油樹脂、ロジン等のタッキファイヤーを1～30質量部、少量の添加剤をリボンブレンダー等で混合する。

そして、この混合物をバンバリーミキサー、又は加圧ニーダーで熔融混練りし、ミキシングロール、カレンダーロールで所定の厚さにシーティングして冷却した後に、所定の寸法に打ち抜き、目的とする床材を得る。

このようにして得られた床材は、後述するデータが示すように現在一般的に使用されている床材用接着剤、床材用ワックスが強固に密着する事に加え、耐摩耗性、耐キズ付性、下地への追従性等の性能が非常に良好である。

次に本発明の樹脂系内装材を巾木として適用する場合について詳述する。

上記(2)のように、酢酸ビニル濃度50%以上で、MFRが40～100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体10～45質量部、MFRが1～20g/10minのポリオレフィン系樹脂20～70質量部、ガラス転移温度が常温付近でMFRが1～20g/10minのスチレン-(ポリ)オレフィンブロック共重合体20～70質量部を基本樹脂とする巾木は、後述する実験データからも明らかなように、上記以外の配合、特に上記以外の配合のノンハロゲン系巾木と比較して、従来の巾木用接着剤との密着性が優れているばかりではなく、加工性、耐キズ付性、折り曲げ白化性、施工時の収まり性が格段に優れている。

酢酸ビニル含有率が50%以上でMFRが40~100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有率が50%以上において、十分な極性基濃度が維持され、接着剤との密着性の改善効果が得られる。また、MFRが40g/10min以上において、他の樹脂とのMFRの差が十分に得られ、微粒子分散構造を取り易くなり、100g/10min以下において、ベタツキ感などが生じない、良好な性能の成型物が得られ、好ましい。

酢酸ビニル含有率が50%以上でMFRが40~100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体の配合量が10質量部以上において、系全体に分散する高濃度極性基が十分に保たれ、また、45質量部以下において、樹脂分として結晶化の少ない部分が適度に保たれ、ベタツキ感が生じない、良好な性能の成型物が得られ、好ましい。

他の樹脂のMFRが20g/10min以下の場合も、該エチレン-酢酸ビニル共重合体とのMFRとの差が十分に得られ、微粒子分散構造を取りやすくなるため、MFRが20g/10min以下、望ましくは10g/10min以下のものを使用することが好ましい。

巾木における上記スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体として、ガラス転移温度が-10~40℃のものが特に好ましい。ガラス転移温度が-10~40℃のスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体を使用することにより、巾木としての応力緩和性が良好となり、下地への追従性、折り曲げ時の収まり性、折り曲げ白化性、耐キズ付性が良好となり好ましい。

また、該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体は結晶性樹脂のような明確な融点無く、温度による粘度変化が一定であるために、成型加工の温度範囲が広く持てる。また、高温領域において適度な流れ性と溶融張力を有するために、例えば押し出し成型加工により製造する場合のメルトダウン等が抑えられ、加工時の扱いが容易となる。

巾木における無機充填材の配合量は、好ましくは150~400質量部、より好ましくは200~300質量部である。無機充填材が150質量部以上において、良好な難燃性が得られ、400質量部以下において、適度な強度の巾木が得られ、良好な折り曲

げ白化性が得られる。ここでの無機充填材とは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、クレー、ガラス繊維、鉱物繊維などの従来内装材に使用されていたものは何でも使用できるが、特に500 μ m以下の平均粒子形を持つ炭酸カルシウムの粉末が好適である。さらに炭酸カルシウム粉末に水酸化アルミニウム粉末、或いは水酸化マグネシウム粉末を配合すると、高度な難燃性を有する巾木が得られる。

本発明の巾木は、エチレン-無水マレイン酸共重合体、又はエチレン-メタクリル酸共重合体を更に1~30質量部配合することにより、特に巾木としての折り曲げ白化性が格段に向上し、また製造時における熔融状態のシートにコシが得られ、生産性も向上する。この理由として①エチレン-無水マレイン酸共重合体、又はエチレン-メタクリル酸共重合体その他の樹脂成分と相溶性が良いこと。②エチレン-無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸、エチレン-メタクリル酸共重合体中のメタクリル酸が無機充填材と非常に良く密着するため、樹脂分と無機充填材が強固に接着されることなどが考えられる。

エチレン-無水マレイン酸共重合体、又はエチレン-メタクリル酸共重合体の配合量が1~30質量部の範囲内において、上記の物性向上効果が有効に得られる。特に、10~30質量部の配合が好適である。より好ましくは、10~20質量部である。

更に、石油樹脂、ロジン等のタッキファイヤーを1~30質量部配合することにより、更に接着剤との密着性が向上する。この配合量が30質量部以下において、安定した色相が得られ、良好な折り曲げ白化性が維持され、また、配合量が1質量部以上において、良好な接着性を向上効果が発現することから、上記の配合量が最適である。より好ましくは、10~20質量部である。

ここでWO00/23518号公報にも示されているように、先に述べた理由により接着剤との密着性が十分に高められた本発明の特定の樹脂系巾木にタッキファイヤーを上記の配合量で配合した場合にのみ、巾木として更に性能が高まるものであって、従来のノンハロゲン樹脂系巾木にタッキファイヤーのみを配合したものでは、十分な接着剤との密着性は得ることができない。

本発明の巾木には、顔料、架橋剤、酸化防止剤、滑剤、加工助剤、光安定剤等の樹脂

系巾木の添加剤として公知の各種添加剤を必要に応じて配合することが出来る。

本発明の巾木には、表層にアイオノマー樹脂を積層することができ、これにより非常に高度な耐傷付き性が得られ、折り曲げ白化性も一層有効に防止する。この理由として、アイオノマー樹脂が非常に強靱で表面硬度が高く、適度な弾力性と柔軟性を持っていることが挙げられる。

また、アイオノマー樹脂はヒートシール性にも優れているので、共押し出しのみならず、フィルムとして貼り付けた場合でも良好な加工性を有している。

さらに、表層にナイロン樹脂を積層した巾木も、非常に高度な耐傷付き性を有しており、折り曲げ白化性も一層有効に防止する。この理由として、ナイロン樹脂が非常に強靱で表面硬度が高く、適度な弾力性と柔軟性を持っていることがあげられる。

ナイロン樹脂を共押し出しにて貼り付ける場合には特に問題は無いが、フィルムとして貼り付ける場合にはヒートシール性を向上させるために、ナイロン樹脂とポリオレフィン系樹脂を共押し出しによって製造した多層構造を持つフィルムを用いることもできる。この場合、フィルム表面層がナイロン樹脂で、裏面の接着層がポリオレフィン系樹脂であることは言うまでもない。

また、このアイオノマー樹脂、あるいはナイロン樹脂の表層は透明であっても、各種充填材や顔料などを添加して着色や艶消しとしても良い。また、これらの表層と下地層の中間に印刷層を挟み込むなどして意匠を施すこともできる。

本発明の巾木は、単層あるいは積層構造の形態を持って成型されたものであり、厚みは特に限定されるものではないが、1～3mmが好適である。

本発明の巾木は、以下に記す例によって製造することができる。

まず、酢酸ビニル含有率が50%以上でMFRが40～100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体を10～45質量部、MFRが1～20g/10minのポリオレフィン系樹脂が20～60質量部、ガラス転移温度が常温付近でMFRが1～20g/10minのスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体が20～60質量部、無機充填材を50～300質量部と、必要に応じてエチレン-無水マレイン酸共重合体、あるいはエチレン-メタクリル酸共重合体を1～30質量部、石油樹脂、ロジン

等のタッキファイヤーを1～30質量部、少量の添加剤を混練りしたものを、押し出し機にてしかるべき形状のダイスを用いてシート成型して、目的とする巾木を得る。

更に、アイオノマー樹脂、またはナイロン樹脂を表層として積層する場合には、もう1台の押し出し機を用いて表層をシート成型した後に、直ちに上記のシートと張り合わせるにより目的とする巾木を得ることができる。

このようにして得られた巾木は、後述するデータが示すように現在一般的に使用されている巾木用接着剤により強固に接着する事に加え、下地への追従性、折り曲げ白化性が非常に良好となり、他のノンハロゲン系樹脂からなる巾木よりはるかに優れ、特に表面にアイオノマー樹脂、あるいはナイロン樹脂を積層した樹脂系巾木は耐キズ付き性、折り曲げ白化性に高度に優れている。

実施例

以下に本発明の樹脂系内装材を実施例により例証するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

30質量部の酢酸ビニル含有率が70質量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(日本合成化学工業(株)製、ソアレックスR-DH、MFR: 50g/10min。以下「EVA1」とする)に、35質量部の低密度ポリエチレン(住友化学(株)製、スミカセンEFV402、MFR: 4g/10min)、35質量部のポリスチレン-1,2-ポリイソプレンブロック共重合体((株)クラレ製、ハイブラー5127、MFR: 5g/10min、ガラス転移温度: 8℃。以下「スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体1」とする)、500質量部の平均粒子径が100 μ mの炭酸カルシウム粉末を均一にバンバリーミキサーで混練し、ミキシングロール、及びカレンダーロールで厚さ2mmのシートを成型し、冷却後に所定の寸法に打ち抜き、床材のサンプルを作成した。

このサンプルについては、接着剤引張接着強さ、ワックス密着性、耐摩耗性、耐キズ付性、下地への追従性を、以下の方法により評価した。

<接着剤引張接着強さ>

接着剤引張接着強さについては、JIS A 5536(ビニル床タイル・ビニル床シート用接着剤)の常態引張接着強さの試験方法に準じて実施している。使用した接着剤はビニル系床材用ビニル共重合樹脂系接着剤(日東紡製、ニットーセメントS2)と、ビニル系床材用ウレタン樹脂系接着剤(日東紡製、ニットーセメントPU)である。尚、この試験で引張接着強度と共に注目すべきは、破断の状態である。破断の位置がA F(接着剤と床材の界面)である場合には、床材と接着剤の密着性が弱いことを示している。破断の位置はF(床材本体)、あるいはG A(下地と接着剤の界面)であることが望ましい。

その結果、下記の表1に示すように、ビニル共重合樹脂系、ウレタン樹脂系の両接着剤共に十分な引張接着強さを得られており、破断の状態にも問題はない。

<ワックス密着性>

ワックス密着性については、サンプルの表面に床材用ワックス(ジョンソン(株)製 ステイタス)を3回塗布し、このワックス層に×状の切り込みを入れた。そして、その上に粘着テープ(ニチバン製 段ボール梱包用テープ)を貼付け、十分にワックス層に密着させてから、粘着テープを一気に剥がし、サンプル表面のワックス層の剥離状態を観察した。評価は下記の通りの5段階で行った。

- 5 : ワックス層はまったく剥がれない。
- 4 : ×状カット部のワックス層が部分的に剥がれる。
- 3 : ×状カット部のワックス層が全面的に剥がれる。
- 2 : ×状カット部以外の部分のワックス層も部分的に剥がれる。
- 1 : ×状カット部以外の部分のワックス層も全面的に剥がれる。

このうち、4以上が床材として十分な性能といえる。

その結果、下記の表1に示すように評価4となり、床材としての十分な性能が得られている。

<耐摩耗性>

耐摩耗性については、JIS A 1453の試験方法に準じており、研磨紙を巻き付けたゴム輪でサンプルの表面を3000回磨耗し、その磨耗によって減少した厚さを測定した。

尚、研磨紙は研磨により目が詰まってしまうために500回毎に新しい研磨紙に交換している。

その結果、下記の表1に示すように磨耗による厚さ減少は0.83mmであった。

<耐キズ付性>

耐キズ付性については、FEDERAL TEST METHOD STANDARD METHOD 7711「SCRATCH RESISTANCE」に規定されている試験機を用いる。試験体は特に前処理を行わずに試験機の円形テーブル上に貼り付け、テーブルを回転させ、500gの荷重をかけたスクラッチ刃で引っ掻き、傷をつけ、傷の巾、深さを測定した。

その結果、下記の表1に示すように巾2.0mm、深さ0.10mmキズがついた。

<下地追従性>

下地追従性については、床下地（スレート板）上に0.5mm、0.75mm、1mmの厚みで30mmの幅を持つ板を貼り付けて不陸下地を形成したものに、常温でビニル系床材用ウレタン樹脂系接着剤（日東紡製、ニットーセメントPU）を規定のくし目コテにより均一に塗布し、30分のオープンタイムをとった後にサンプルを貼り付けてローラーで押え、その後接着剤が完全に硬化した後に、サンプルの不陸下地へ追従性を観察した。評価は下記の4段階で評価した。

4：サンプルが全ての床下地不陸に追従して、床下地に密着している。

3：サンプルが0.5mm、0.75mmの床下地不陸には追従しているが、1mmの床下地不陸には追従しておらず、サンプルが床下地から浮いている。

2：サンプルが0.5mm、の床下地不陸には追従しているが、0.75mm、1mmの床下地不陸には追従しておらず、サンプルが床下地から浮いている。

1：サンプルが全ての床下地不陸に追従しておらず、サンプルが床下地から浮いている。

その結果、下記の表1に示すように評価4となり、床下地への追従性に優れた性能が得られている。

実施例2～6

実施例 1 の配合物に、更に MMA とアクリル酸ブチルの共重合体(アクリル酸ブチル含有率 30 質量%配合。以下「MMA-B A」とする)を 30 質量部配合し、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の床材サンプルを作製した。

また、実施例 1 の配合物に、更にエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体(住友化学(株)製。ボンダイン F X 8 0 0 0。以下「変性ポリエチレン」とする)を 20 質量部配合し、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の床材サンプルを作製した。

また、実施例 1 の配合物に、更にタッキファイヤー(三井化学(株)製、ハイレツツ 1 5 1 5 T)を 20 質量部の割合で配合し、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の床材サンプルを作製した。

また、実施例 1 の配合物に、更に実施例 2 で使用した MMA - B A を 30 質量部、実施例 3 で使用した変性ポリエチレンを 20 質量部、及び、実施例 4 で使用したタッキファイヤーを 20 質量部の割合で配合し、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の床材サンプルを作製した。

また、実施例 1 の配合物において、スチレン- (ポリ) オレフィン共重合体 1 に代えて 35 質量部のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物 (MFR : 2. 7 g/min、ガラス転移温度 : 14℃。以下「スチレン- (ポリ) オレフィン共重合体 2」とする) を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 の床材サンプルを作製した。

これらの実施例 2 ~ 6 の床材サンプルについて、実施例 1 と同様にして、接着剤引張接着強さ、ワックス密着性、耐摩耗性、耐キズ付性、下地追従性を評価した。その結果を下記の表 1 に併せて示す。

比較例 1 ~ 3

実施例 1 で使用した EVA 1 を 5 質量部、実施例 1 で使用した低密度ポリエチレンを 45 質量部、実施例 1 で使用したスチレン- (ポリ) オレフィン共重合体を 50 質量部、及び、実施例 1 で使用した炭酸カルシウムを 500 質量部の割合で配合し、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の床材サンプルを作製した。

また、酢酸ビニル含有率40質量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井化学(株)製 エバフレックス EV40L 以下、EVA2とする)を100質量部、実施例1で使用した炭酸カルシウムを500質量部の割合で配合し、実施例1と同様にして、比較例2の床材サンプルを作製した。

また、実施例1で使用したEVA1を40質量部、実施例1で使用した低密度ポリエチレンを60質量部、実施例1で使用した炭酸カルシウムを500質量部の割合で配合し、実施例1と同様にして、比較例3の床材サンプルを作製した。

上記比較例1～3の各床材サンプルについても、実施例1と同様にして、接着剤引張接着強さ、ワックス密着性、耐摩耗性、耐キズ付性、下地追従性を評価した。その結果を下記の表1に併せて示す。

表1

配合成分 (質量部)		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
EVA1		30	30	30	30	30	30	5		40
EVA2									100	
ポリエチレン		35	35	35	35	35	35	45		60
スチレン-(♠リ)オレフィン共重合体1		35	35	35	35	35		50		
スチレン-(♠リ)オレフィン共重合体2							35			
MMA-BA			30			30				
炭酸カルシウム		500	500	500	500	500	500	500	500	500
変性ポリエチレン				20		20				
タッキファイヤー					10	10				
諸物性の評価		実施例						比較例		
接着剤剥離強度 (N/mm ²)	ビニル共重合系	0.78	0.80	0.76	0.82	0.81	0.81	0.40	0.45	0.71
	剥離状態	GA	GA	GA	GA	GA	GA	AF	AF	GA
	ウレタン樹脂系	1.09	1.11	1.00	1.16	1.13	0.97	0.55	0.72	1.08
	剥離状態	GA	GA	GA	GA	GA	GA	AF	AF	GA
ワックス密着性 (1～5)		4	4	4	5	5	4	2	2	4
耐摩耗性 (mm)		0.83	0.80	0.75	0.83	0.72	0.82	0.82	0.98	0.92
耐キズ付性	巾(mm)	2.0	1.7	2.0	2.0	1.7	1.9	1.9	3.2	2.9
	深さ(mm)	0.10	0.07	0.11	0.10	0.08	0.11	0.09	0.21	0.19
下地追従性 (1～4)		4	4	4	4	4	4	4	1	2

表 1 を、引張接着強さの観点から見ていく。EVA 1 を使用した実施例 1 ～ 5、スチレンー（ポリ）オレフィン共重合体 2 を使用した実施例 6、また比較例 3 はビニル共重合樹脂系接着剤、ウレタン樹脂系接着剤共に十分な引張接着強さを有しており、破断の状態にも問題はない。特に、実施例 4、及び実施例 5 のようにタッキファイヤーを配合したものについては更に一層引張接着強さが高まっている。しかし、比較例 1 のように EVA 1 の配合量が 10 質量部よりも少ない場合や、比較例 2 のように EVA 1 が配合されていない場合には、比較的酢酸ビニル含有率の高い EVA 2 を使用しても十分な引張接着強さは得られず、破断の状態から見ても、床材と接着剤が十分な密着性を得られていないことがわかる。

ワックス密着性についても、引張接着強さの場合と同様のことが言える。

耐摩耗性については、実施例 1 と比較例 3 を比較すると、スチレンーポリオレフィン共重合体の添加により耐摩耗性が顕著に向上していることがわかる。さらに実施例 1 と 3、実施例 4 と 5 を比較すると変性ポリエチレンの添加により耐摩耗性がより一層向上していることがわかる。

耐キズ付性については、スチレンーポリオレフィン共重合体の添加によりキズの中、深さともに少なくなり、耐キズ付性が顕著に向上していることがわかる。さらに実施例 1 と 2、実施例 4 と 5 を比較すると MMA-B A の添加により耐キズ付性がより一層向上していることがわかる

下地追従性については、実施例と比較例を比較すると、スチレンーポリオレフィン共重合体の添加により下地追従性が顕著に向上していることがわかる。

以上の説明から明らかなように、本発明の床材は従来の床材用接着剤、ワックスに強固に密着することに加え、下地への追従性も顕著に向上しているために非常に良い施工仕上がり状態が得られ、さらに耐摩耗性、耐キズ付性等の耐久性にも優れるために、非常に優れた床材であると言える。

また、実施例 1 ～ 5 において、ポリスチレンー 1，2ーポリイソブレンブロック共重合体に代えて同量のポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体の水素添加物（MFR：2.7 g/10 min、ガラス転移温度：14℃。以下「スチレンー（ポリ）オ

レフィン共重合体 2」とする)を用いて床材を作製したところ同様の結果が得られた。

実施例 7

30質量部の酢酸ビニル含有率が70質量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(実施例1で用いた「EVA1」と同じ)に、35質量部のエチレン-メチルメタクリレート共重合体(住友化学(株)製、アクリフト CM8014、MFR:4g/10min。以下「ポリオレフィン」とする)、35質量部のポリスチレン-ビニルポリイソブレンブロック共重合体(実施例1で用いた「スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体1」と同じ)、200質量部の平均粒子径が100 μ mの炭酸カルシウム粉末を均一にし、押し出し機に所定の型のダイスを取り付け、厚さ2mmのシートを成型し、巾木のサンプルを作成した。

このサンプルについては、接着剤引張接着強さ、折り曲げ白化性、下地追従性を、以下の方法により評価した。

<接着剤引張接着強さ>

接着剤引張接着強さについては、JIS A 5536(ビニル床タイル・ビニル床シート用接着剤)の常態90度剥離接着強さの試験方法に準じて実施している。使用した接着剤はビニル系巾木用エマルジョン型接着剤(タイルメント製 EMハバキ)である。

その結果、下記の表2に示すように、十分な剥離接着強さを得られている。

<折り曲げ白化性>

折り曲げ白化性については以下のような試験方法にて実施した。巾木サンプルを温度20℃、湿度65%の環境にて48時間養生した後に、同環境中にて断面が真円の様々な直径を持つ棒に巾木サンプルを180度巻き付けて、巾木サンプルが白化を起こす棒の直径をその巾木サンプルの折り曲げ白化性の指標とする。例えば、10mmの直径の棒に巾木サンプルを180度巻き付けたときに、その巾木サンプルが白化したとき、その巾木サンプルの折り曲げ白化性は10Rとする。本試験においては、当然数値の小さいものほど折り曲げ白化性は良いことになる。

その結果、下記の表2に示すように、十分な折り曲げ白化性が得られている。

<下地追従性>

下地追従性については、下地（スレート板）上に1mm、1.5mm、2mmの厚みで30mmの幅を持つ板を貼り付けて不陸下地を形成したものに、常温でビニル系巾木用エマルジョン型接着剤（タイルメント製 EMハバキ）を規定のくし目コテにより均一に塗布し、20分のオープンタイムをとった後にサンプルを貼り付けてローラーで押え、その後接着剤が完全に硬化した後に、サンプルの不陸下地へ追従性を観察した。評価は下記の通りの4段階で評価した。

4：サンプルが全ての下地不陸に追従して、下地に密着している。

3：サンプルが1mm、1.5mmの下地不陸には追従しているが、2mmの下地不陸には追従しておらず、サンプルが下地から浮いている。

2：サンプルが1mm、の下地不陸には追従しているが、1.5mm、2mmの下地不陸には追従しておらず、サンプルが下地から浮いている。

1：サンプルが全ての下地不陸に追従しておらず、サンプルが下地から浮いている。

その結果、下記の表2に示すように評価4となり、下地への追従性に優れた性能が得られている。

実施例8～12

実施例7の配合物に、さらに実施例3で使用した変性ポリエチレンを10質量部配合し、実施例7と同様にして、実施例8の巾木サンプルを作製した。

また、実施例7の配合物に、更に実施例4で使用したタッキファイヤーを10質量部の割合で配合し、実施例7と同様にして、実施例9の巾木サンプルを作製した。

また、実施例7の巾木の表層に、共押し出しによってアイオノマー樹脂（三井化学（株）製、ハイミラン 1652、MFR 5g/10min。以下「アイオノマー」とする）を100μmの厚みで積層して実施例10の床材サンプルを作製し、同様にナイロン樹脂を100μmの厚みで積層して実施例11の巾木サンプルを作成した。

また、実施例7の配合物において、スチレンー（ポリ）オレフィン共重合体1に代えて35質量部のスチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物（MFR：2.7

g/min、ガラス転移温度：14℃。「スチレンー（ポリ）オレフィン共重合体2」を使用した以外は実施例7と同様にして実施例12の中木サンプルを作製した。

これらの実施例8～12の中木サンプルについて、実施例7と同様にして、接着剤常態90度剥離接着強さ、折り曲げ白化性、下地追従性を評価した。その結果を下記の表2に併せて示す。

比較例4～6

実施例6で使用了EVA1を5質量部、実施例7で使用了ポリオレフィンを45質量部、実施例6で使用了スチレンー（ポリ）オレフィン共重合体を50質量部、実施例7で使用了炭酸カルシウムを200質量部の割合で配合し、実施例7と同様にして、比較例4の中木サンプルを作製した。

比較例2で用いたEVA2を100質量部、実施例7で使用了炭酸カルシウムを200質量部の割合で配合し、実施例7と同様にして作製した中木サンプルを比較例5、更に、実施例7で使用了EVA1を40質量部、実施例6で使用了ポリオレフィンを60質量部、実施例7で使用了炭酸カルシウムを200質量部の割合で配合し、実施例7と同様にして、比較例6の中木サンプルを作製した。

そして比較例4～6の中木サンプルについても、実施例7と同様にして、接着剤常態90度剥離接着強さ、折り曲げ白化性、下地追従性を評価した。その結果を下記の表2に併せて示す。

表 2

配合成分 (質量部)	実施例						比較例		
	7	8	9	10	11	12	4	5	6
EVA 1	30	30	30	30	30	30	5		40
EVA 2								100	
ポリオレフィン	35	35	35	35	35	35	45		60
スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体 1	35	35	35	35	35		50		
スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体 2						35			
炭酸カルシウム	200	200	200	200	200	200	200	200	200
変性ポリエチレン		10							
タッキファイヤー			10						
表層 アイオノマー樹脂				有					
表層 ナイロン樹脂					有				
諸物性の評価	実施例						比較例		
	7	8	9	10	11	12	4	5	6
接着剤剥離強度 (N/25mm)	18.0	18.5	20.0	18.0	18.5	18.5	9.0	10.0	17.0
折り曲げ白化性	3R	2R	3R	白化せず	白化せず	3R	3R	13R	6R
下地追従性 (1~4)	4	4	4	4	4	4	4	1	2

表 2 を、引張接着強さの観点から見ていく。EVA 1 を使用した実施例 7 ~ 11、スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体 2 を使用した実施例 12、及び比較例 6 は十分な引張接着強さを有している。特に、実施例 9 のようにタッキファイヤーを配合したものについては更に一層引張接着強さが高まっている。しかし、比較例 4 のように EVA 1 の配合量が 10 質量部よりも少ない場合や、比較例 5 のように EVA 1 が配合されていない場合には、比較的酢酸ビニル含有率の高い EVA 2 を使用しても十分な引張接着強さは得られず、巾木と接着剤が十分な密着性を得られていないことがわかる。

折り曲げ白化性については、スチレン-ポリオレフィン共重合体が添加されることにより、顕著に向上していることがわかる。さらに、変性ポリエチレンの添加により一層向上する。さらに表層にアイオノマー樹脂、あるいはナイロン樹脂を積層すると、棒に巻き付けずに 180 度折り曲げても白化は起こらないまでになる。

下地追従性については、実施例と比較例を比較すると、スチレン-ポリオレフィン共

重合体の添加により下地追従性が顕著に向上していることがわかる。

以上の説明からも明らかなように、本発明の樹脂系巾木は従来の巾木用接着剤にて強固に接着でき、折り曲げ白化性、下地への追従性にも問題の無いことから施工性に大変優れており、更に表層にアイオノマー樹脂、あるいはナイロン樹脂を積層した巾木は高度な耐傷付き性有し、耐久性にも優れた巾木であるといえる。

また、実施例7～12において、ポリスチレン-1, 2-ポリイソブレンブロック共重合体の代えて同量のポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体の水素添加物 (MFR: 2.7 g/10 min、ガラス転移温度: 14℃。スチレン-(ポリ)オレフィン共重合体2) を用いて巾木を作製したところ同様の結果が得られた。

産業上の利用可能性

本発明の樹脂系内装材は、ハロゲン、フタル酸エステルなどの可塑剤を含有せず、従来のPVC系内装材に代替可能であり、従来の内装材用接着剤、ワックスに対して優れた密着性を有していることに加え、加工性、施工性、耐久性が他のノンハロゲン樹脂系内装材に比べて格段に優れており、特に床材、巾木として非常に有用である。

請 求 の 範 囲

1. エチレン-酢酸ビニル共重合体 10～45 質量部、ポリオレフィン系樹脂 10～90 質量部、スチレンと脂肪族不飽和炭化水素化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物（以下スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体とする） 10～90 質量部及び無機充填材 100～700 質量部の割合で含有する樹脂系内装材。
2. エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル濃度が 50%以上であり、かつ該エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート（以下 MFR と記す）が、他の全ての樹脂の MFR よりも $20\text{ g}/10\text{ min}$ 以上大きいことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の樹脂系内装材。
3. 該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体のガラス転移温度（ T_g 又は $\tan\delta$ の吸収）が -20°C ～ $+50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の樹脂系内装材。
4. 該スチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体における脂肪族不飽和炭化水素化合物が、炭素数 3 以上の脂肪族不飽和炭化水素化合物を少なくとも含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 3 項のいずれかに記載の樹脂系内装材。
5. 酢酸ビニル濃度 50%以上で MFR が $40\sim100\text{ g}/10\text{ min}$ のエチレン-酢酸ビニル共重合体 10～50 質量部、MFR が $1\sim20\text{ g}/10\text{ min}$ のポリオレフィン系樹脂 10～90 質量部、ガラス転移温度が常温付近で MFR が $1\sim20\text{ g}/10\text{ min}$ のスチレン-（ポリ）オレフィンブロック共重合体 10～90 質量部及び無機充填材 400～700 質量部の割合で配合し、単層成型したことを特徴とする床材。
6. メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルの共重合体を 10～50 質量部の割合でさらに配合した請求の範囲第 5 項記載の床材。
7. エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体を 10～30 質量部の割合でさらに配合した請求の範囲第 5 項又は第 6 項の床材。
8. タッキファイヤーを 1～30 質量部の割合でさらに配合した請求の範囲第 5 項か

ら第7項のいずれかに記載の床材。

9. 請求の範囲第5項から第8項のいずれかに記載のタイル床材。

10. 酢酸ビニル濃度50%以上でMFRが40~100g/10minのエチレン-酢酸ビニル共重合体10~45質量部、MFRが1~20g/10minのポリオレフィン系樹脂10~90質量部、ガラス転移温度が常温付近でMFRが1~20g/10minのスチレン-(ポリ)オレフィンブロック共重合体10~90質量部及び無機充填材150~400質量部の割合で配合したことを特徴とする巾木。

11. エチレン-無水マレイン酸共重合体又はエチレン-メタクリル酸共重合体を1~30質量部の割合でさらに配合した請求の範囲第10項記載の巾木。

12. タッキファイヤーを1~30質量部の割合でさらに配合した請求の範囲第10項又は第11項に記載の巾木。

13. アイオノマー樹脂を表層として積層した請求の範囲第10項から第12項のいずれかに記載の巾木。

14. ナイロン樹脂を表層として積層した請求の範囲第10項から第12項のいずれかに記載の巾木。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/02, C08L53/02, C08L31/04, C08K3/00, E04F15/16,
E04F19/04, D06N7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-143897 A (Nakata Coating Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1, 3, 4 2, 5-14
X Y	JP 5-279519 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims & AU 9332974 A & CN 1075322 A & US 5863978 A & EP 555930 A2	1, 3, 4 2, 5-14
X Y	JP 2000-198888 A (Kyowa Leather Cloth Co., Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1, 3, 4 2, 5-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2003 (01.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-43770 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims; Par. Nos. [0024], [0026] (Family: none)	1,3,4 2,5-14
X Y	JP 2002-276141 A (Takiron Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1,3,4 2,5-14
Y	WO 00/23518 A1 (Nitto Boseki Co., Ltd.), 27 April, 2000 (27.04.00), Claims & AU 9960037 A & CN 1290284 A & EP 1041110 A1 & US 6380296 B1 & KR 2001015875 A & JP 2000-577238 A	2,5-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 23/02, C08L 53/02, C08L 31/04, C08K 3/00, E04F 15/16, E04F 19/04, D06N 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L 1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-143897 A (株式会社仲田コーティング), 2000. 05. 26, 特許請求の範囲, 【0025】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y		2, 5-14
X	JP 5-279519 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マート スハツペイ・ベー・ヴェー), 1993. 10. 26, 特許請求の範囲	1, 3, 4
Y	&AU 9332974 A &CN 1075322 A &US 5863978 A &EP 555930 A2	2, 5-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.07.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也



4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-198888 A (共和レザー株式会社), 2000. 07. 18, 特許請求 の範囲, 【0022】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y		2, 5-14
X	JP 5-43770 A (日本合成ゴム株式会社), 1993. 02. 23, 特許請求 の範囲, 【0024】 , 【0026】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y		2, 5-14
X	JP 2002-276141 A (タキロン株式会社), 2002. 09. 25, 特許請求 の範囲, 【0019】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
Y		2, 5-14
Y	WO 00/23518 A1 (日東紡績株式会社), 2000. 04. 27, 特許請求の 範囲 &AU 9960037 A &CN 1290284 A &EP 1041110 A1 &US 6380296 B1 &KR 2001015875 A &JP 2000-577238 A	2, 5-14